

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 830 466
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 01 12987

(51) Int Cl⁷ : B 01 J 21/06, B 01 D 53/46, 53/86 // (B 01 J 21/06, 101:60, 101:64, 103:12, 103:40, 103:50, 103:52, 103:60, 103:62, 103:64, 105:64)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 09.10.01.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : AXENS — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 11.04.03 Bulletin 03/15.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : NEDEZ CHRISTOPHE et RAY JEAN LOUIS.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

(54) UTILISATION D'UNE COMPOSITION A BASE DE TiO₂ COMME CATALYSEUR POUR REALISER L'HYDROLYSE DES COS ET/OU D'HCN DANS UN MELANGE GAZEUX.

(57) L'invention concerne l'utilisation d'une composition à base de TiO₂ comme catalyseur pour réaliser l'hydrolyse de COS et/ ou d'HCN dans un mélange gazeux, ladite composition renfermant au moins 1 % en poids d'au moins un sulfat d'un métal alcalino-terreux choisi parmi le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium.

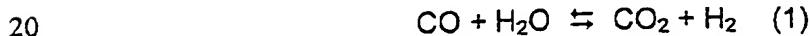


L'invention concerne le domaine des catalyseurs. Plus précisément, elle concerne l'utilisation de catalyseurs destinés à favoriser les réactions d'hydrolyse de l'oxysulfure de carbone (COS) et de l'acide cyanhydrique (HCN) dans des mélanges gazeux, émis notamment dans les installations de cogénération.

On rappelle que la cogénération est une technique de production simultanée d'électricité et d'énergie thermique utile (sous forme de vapeur d'eau ou de gaz de combustion) à partir d'un combustible tel que du gaz naturel, du bois, etc. Ce domaine est en continue croissance. La plupart des 10 unités de cogénération sont utilisées sur des installations de production d'électricité.

Les gaz issus d'une installation de cogénération doivent répondre à des spécifications bien particulières, liées aux exigences des procédés placés en aval. Le COS et/ou l'HCN sont ainsi des constituants souvent rencontrés 15 qu'il est nécessaire d'éliminer efficacement, par exemple par voie catalytique.

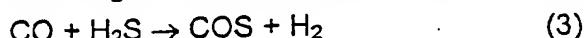
Lors de ces transformations, il ne faut pas, cependant, déplacer le problème en subissant des réactions secondaires parasites. La réaction dite de « shift conversion » du CO :



doit, en particulier, être évitée, car elle présente le handicap majeur d'amoindrir le pouvoir calorifique du gaz de synthèse du fait d'une hausse induite de la concentration du CO₂ en présence. Un autre défaut de cette 25 réaction (1) réside dans son caractère exothermique, qui conduit dès lors à une hausse de la température du milieu.

Par ailleurs, le catalyseur mis en œuvre pour l'élimination du COS et/ou de l'HCN doit, avantageusement, ne pas conduire à la formation d'acide formique (HCOOH) qui viendrait contaminer les gaz en présence et causerait 30 également un vieillissement accéléré du catalyseur, donc réduirait son efficacité et sa durée de vie.

D'autres réactions parasites pareillement à éviter sont celles conduisant à la formation de mercaptans (2), mais aussi de COS à partir d'H₂S (3).



5 Dans le cas spécifique de la mise en oeuvre de résidus pétroliers lourds, des traces de métaux carbonyles tels que $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ou $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sont rencontrées. Un catalyseur efficace d'hydrolyse du COS et de l'HCN doit préférentiellement se montrer inerte vis-à-vis de ces complexes organométalliques, afin de ne pas être empoisonné au cours de son utilisation dans ce type de circonstances.

10 Un catalyseur d'hydrolyse du COS et de l'HCN doit également conserver au mieux ses qualités en présence d'ammoniac et d'acide chlorhydrique, qui peuvent également se rencontrer dans les gaz à traiter.

15 Il faut enfin veiller à ce que le catalyseur à mettre en jeu ne présente pas lui-même de toxicité pour la santé humaine et pour l'environnement.

20 Typiquement, les gaz à traiter comprennent des concentrations en H_2 , CO, H_2S et H_2O respectivement incluses entre 10 et 40%, entre 15 et 70%, entre 200 ppm et 3%, et entre 0,5 et 25%. La teneur en COS est habituellement comprise entre 20 et 3000 ppm, celle en HCN peut atteindre 1000 ppm. Des concentrations respectives en NH_3 et HCl comprises entre 0 et 2% et entre 0 et 500 ppm ont été rencontrées. L'ensemble des concentrations qui ont été citées et seront citées par la suite sont exprimées en volume. Les conversions de COS et HCN sont, en général, à assurer à une température comprise entre 100 et 280°C et sous une pression pouvant aller au-delà de 60 bars.

25 Différents catalyseurs d'hydrolyse du COS ou de l'HCN sont rencontrés dans la littérature. On connaît ainsi des formulations de type Kalumine, CoMo/alumine, NiMo/alumine, Cr/TiO₂. Ils présentent cependant en général des performances médiocres dans le cas d'une hydrolyse conjointe du COS et de l'HCN, et donnent lieu à un niveau élevé de shift conversion du CO. Les catalyseurs à base d'alumine induisent également des réactions de formation d'acide formique, voire de mercaptans. Sur l'ensemble des catalyseurs de l'art antérieur, des décompositions de métaux carbonyles sont 30 également observées. Enfin, certains de ces catalyseurs, par exemple ceux qui sont dopés au chrome, posent des problèmes aigus vis-à-vis de la santé humaine ainsi que de l'environnement.

35 Le but de l'invention est de proposer des catalyseurs d'hydrolyse du COS et de l'HCN utilisables dans des installations de cogénération, présentant une très bonne efficacité et étant exempts des inconvénients précités.

A cet effet, l'invention a pour objet une utilisation d'une composition à base de TiO₂ comme catalyseur pour réaliser l'hydrolyse de COS et/ou

d'HCN dans un mélange gazeux, ladite composition renfermant au moins 1% en poids, de préférence au moins 5%, d'au moins un sulfate d'un métal alcalino-terreux choisi parmi le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium.

5 Selon une forme préférée de l'invention, cette composition comprend au moins 40% en poids de TiO_2 , préférentiellement au moins 60%.

Ledit sulfate est préférentiellement du sulfate de calcium.

10 De préférence la composition renferme également au moins un composé choisi parmi les argiles, les silicates, le sulfate de titane, les fibres céramiques à une teneur totale inférieure ou égale à 30% en poids, de préférence comprise entre 0,5 et 15%.

15 De préférence, cette composition renferme au moins 60% en poids de TiO_2 , au moins 0,1% en poids et au plus 20% en poids, avantageusement au plus 15%, préférentiellement au plus 10%, d'un composé dopant ou d'une combinaison de composés dopants choisis parmi les composés de fer, de vanadium, de cobalt, de nickel, de cuivre, de molybdène et de tungstène.

Le ou les composés dopants sont préférentiellement des oxydes.

Préférentiellement, ce catalyseur a été mis en forme par extrusion.

20 Sa section transversale peut être alors comprise, par exemple, entre 0,5 et 8mm, préférentiellement entre 0,8 et 5mm.

Dans une application privilégiée de l'invention, le mélange gazeux est issu d'une installation de cogénération.

25 Comme on l'aura compris, l'invention consiste en l'utilisation d'une composition à base d'oxyde de titane et contenant au moins un sulfate de métal alcalino-terreux, voire également d'autres composés, comme catalyseur pour assister les réactions d'hydrolyse de COS et HCN, en particulier dans une installation de cogénération. Simultanément, les autres réactions parasites de formation d'acide formique, de génération de mercaptans et de décomposition de métaux carbonyles sont avantageusement limitées par rapport à ce qui est observé avec l'ensemble des catalyseurs de l'art antérieur dans ce type d'application.

30 Selon l'invention, un premier composant principal du produit utilisable comme catalyseur est de l'oxyde de titane TiO_2 . L'autre composant principal est un sulfate d'un métal alcalino-terreux, choisi parmi le groupe

constitué par le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium. La fonction de ce sulfate est de permettre de parvenir au meilleur compromis entre les conversions désirées et la minimisation des réactions parasites.

5 Avantageusement, l'oxyde de titane représente au moins 40% en poids de la composition, préférentiellement au moins 60%.

Le sulfate d'alcalino-terreux préférentiellement utilisé est le sulfate de calcium.

La teneur minimale de la composition en sulfate d'alcalino-terreux est de 1% en poids, préférentiellement de 5%.

10 En plus de l'oxyde de titane et du sulfate d'alcalino-terreux, la composition peut aussi renfermer au moins un composé choisi parmi les argiles, les silicates, le sulfate de titane, les fibres céramiques. La teneur totale de ce ou ces composés n'excède pas 30% en poids, et est de préférence comprise entre 0,5 et 15%.

15 Dans une variante particulièrement avantageuse de l'invention, la composition renferme :

- au moins 60% en poids d'oxyde de titane ;
- au moins 5% en poids de sulfate d'alcalino-terreux ;
- au moins 0,1% et au plus 20% en poids, avantageusement au plus 15%, et préférentiellement au plus 10% d'un composé dopant ou d'une combinaison de composés dopants choisis parmi des composés de fer, de vanadium, de cobalt, de nickel, de cuivre, de molybdène et de tungstène, par exemple sous forme d'oxydes.

20 25 Cet apport de dopant(s) peut être effectué à l'occasion de la mise en forme de l'oxyde de titane et du sulfate d'alcalino-terreux, ou postérieurement à cette opération. Dans cette dernière hypothèse, une imprégnation à sec d'une ou plusieurs solutions de sels métalliques est préférée, la préparation s'achevant conventionnellement par une opération thermique.

30 35 Le catalyseur peut se présenter sous toute forme connue : poudre, billes, extrudés, monolithes, matériau concassé, etc. La forme préférée de l'invention est l'extrudé, qu'il soit cylindrique ou polylobé. Dans le cas d'une mise en forme par malaxage suivi d'une extrusion, la section transversale de l'extrudé est avantageusement comprise entre 0,5 et 8 mm, de préférence comprise entre 0,8 et 5 mm.

On va à présent décrire différents exemples de compositions utilisables dans l'invention, leurs procédés de préparation et leurs propriétés dans le cas de l'utilisation envisagée, à savoir comme catalyseur pour la réalisation d'une hydrolyse de COS et HCN, dans des mélanges gazeux à base de CO et H₂ renfermant typiquement de la vapeur d'eau, du COS, de l'H₂S, et éventuellement de l'HCN, du NH₃ et de l'HCl.

5 On a fabriqué trois catalyseurs de compositions conformes à l'invention, dénommés A, B et C, par le procédé suivant.

10 A une suspension d'oxyde de titane obtenue par hydrolyse et filtration dans le procédé classique d'attaque sulfurique de l'ilmenite, une suspension de chaux est ajoutée afin de neutraliser l'ensemble des sulfates présents. Ceci fait, la suspension est séchée à 150°C durant une heure. La poudre est alors malaxée en présence d'eau et d'acide nitrique. La pâte générée est extrudée au travers d'une filière pour obtenir des extrudés ayant 15 une forme cylindrique. Après séchage à 120°C et calcination à 450°C, les extrudés présentent un diamètre de 3,5mm, une surface spécifique de 116 m²/g pour un volume poreux total de 36ml/100g. Le taux de TiO₂ est de 88% pour une teneur en CaSO₄ de 11%, la perte au feu complétant le bilan à 100%. Ce catalyseur est dénommé A.

20 La catalyseur B résulte d'une imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de nickel sur A, suivie d'un séchage à 120°C et d'une calcination à 350°C. B affiche alors un taux massique de nickel (exprimé en NiO) de 2,1%.

25 Le catalyseur C résulte d'une imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre sur A, suivie d'un séchage à 120°C et d'une calcination à 350°C. C affiche alors un taux massique de cuivre (exprimé en CuO) de 4%.

30 Parallèlement à cela, on a sélectionné trois catalyseurs dénommés D, E et F appartenant à l'art antérieur et se présentant sous forme d'extrudés cylindriques. D est un catalyseur à base d'oxyde de titane et dopé à l'oxyde de chrome, mais ne renfermant pas de sulfates. E et F sont des catalyseurs à base d'alumine.

Les compositions et surfaces spécifiques des catalyseurs A à F sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau I. Caractéristiques des catalyseurs étudiés

Catalyseur	A	B	C	D	E	F
TiO ₂ (%)	88,0	86,2	84,5	90,0	-	-
Al ₂ O ₃ (%)	-	-	-	-	80	80
CaSO ₄ (%)	11,0	10,8	10,6	-	-	-
NiO (%)	-	2,1	-	-	-	3,1
CuO (%)	-	-	4,0	-	-	-
CoO (%)	-	-	-	-	3,4	-
MoO ₃ (%)	-	-	-	-	14,2	14,5
Cr ₂ O ₃ (%)	-	-	-	6,2	-	-
Surface spécifique (m ² /g)	116	105	101	72	177	191
Diamètre (mm)	3,5	3,5	3,5	3,5	1,6	1,6

On a ensuite étudié les résultats procurés par ces divers catalyseurs lors du traitement de gaz ayant la composition suivante, représentative de celle que l'on peut retrouver pour les gaz issus d'une installation de cogénération (tous les pourcentages sont ici donnés en volume) :

- de 30 à 40% pour CO et H₂ ;
- de 2 à 18% pour H₂O ;
- de 0 à 2000 ppm pour COS, avec une concentration en H₂S environ décuple de celle du COS mais jamais inférieure à 2000 ppm;
- de 0 à 500 ppm pour HCN ;
- de 0 à 1000 ppm pour NH₃ ;
- de 0 à 150 ppm pour HCl.

La température de ces gaz a été fixée entre 180 et 280°C, et leur pression entre 1 et 10 bars. La vitesse spatiale (V/Vh, c'est à dire le rapport entre le poids de charge traité par unité de temps au poids de catalyseur utilisé) a été fixée entre 2950 et 5900h⁻¹.

Exemple 1

Une première série d'expériences a été menée en l'absence d'HCN, mais également de NH₃ et d'HCl, la concentration en COS en entrée de réacteur étant de 2000 ppm.

5 Lorsque la température est de 220°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 8%, pour une VVh de 5900 h⁻¹, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, B, C, D, E et F sont de 95,5, 97,5, 96,2, 78,5, 56,6 et 57,4%.

10 Lorsque la température est de 210°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 18%, pour une VVh de 5900 h⁻¹, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, D et E sont de 98,2, 72,4 et 52,1%.

Exemple 2

15 Une deuxième série d'expériences a été conduite en présence de 500 ppm d'HCN, mais en l'absence de NH₃ et d'HCl, la concentration en COS en entrée de réacteur étant de 2000 ppm.

20 Lorsque la température est de 220°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 8%, pour une VVh de 5900 h⁻¹, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, B, C, D, E et F sont de 85,8, 90,5, 90,2, 68,5, 40,2 et 41,8%. Simultanément, les conversions d'HCN obtenues par les mêmes catalyseurs sont respectivement de 95,5, 98,2, 97,1, 96,0, 85,2 et 81,3%. Dans le même temps, la production parasite de CO₂, via une shift conversion du CO, est en volume respectivement de 0,15, 0,2, 0,2, 1,1, 1,4 et 2,3%, l'augmentation de température subie étant inférieure à 1°C pour les catalyseurs A, B et C, mais de 7, 10 et 15°C pour les catalyseurs D, E et F. De plus, 10, 6 et 15% de l'HCN transformé est en fait hydrogéné en CH₄ avec respectivement D, E et F, là où moins de 1% l'est avec A, B et C.

30 Lorsque la température est de 220°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 15%, pour une VVh de 5900 h⁻¹, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, D, E et F sont de 94,0, 78,4, 50,4 et 48,7%. Alors, les conversions d'HCN obtenues respectivement par les quatre mêmes catalyseurs sont de 95,7, 95,5, 88,6 et 84,9%. Dans le même temps, la production parasite de CO₂, via une shift conversion du CO, est en volume de 0,15, 0,7, 3,3 et 3,1%, l'augmentation de température subie étant inférieure à 1°C pour le catalyseur A, mais de 5, 17 et

17°C pour les catalyseurs D, E et F. La même remarque sur la formation de méthane que celle formulée dans l'exemple 1 est valable pour cet exemple.

Lorsque la température est de 180°C, la pression de 10 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 6% pour une VVh de 2950 h⁻¹, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A et B sont de 94,6 et 97,1%. Simultanément, les conversions d'HCN obtenues respectivement par les deux mêmes catalyseurs sont de 90,8 et 93,7%. Aucune formation significative parasite de CO₂, de CH₄, ni aucune élévation spéciale de température n'est alors constatée.

10

Exemple 3

Une troisième série d'expériences a été conduite en présence de 500 ppm d'HCN et de 2000 ppm de NH₃, la concentration du COS en entrée de réacteur étant de 2000 ppm.

15

Lorsque la température est de 220°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 15%, pour une VVh de 5900 h⁻¹, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, D et E sont de 94,1, 74,4 et 41,4%. Simultanément les conversions d'HCN obtenues respectivement par les trois mêmes catalyseurs sont de 95,8, 91,5 et 78,4%.

20

Exemple 4

Une quatrième série d'expériences a été conduite en présence de 500 ppm d'HCN et de 150 ppm d'HCl, la concentration en entrée de réacteur de COS étant de 2000 ppm.

25

Lorsque la température est de 220°C, la pression de 1 bar et la teneur en entrée en eau de 8%, pour une VVh de 5900 h⁻¹, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, D et E sont de 70,6, 58,4 et 25,9%. Alors, les conversions d'HCN obtenues respectivement par les trois mêmes catalyseurs sont de 90,5, 51,0 et 30,7%. Lorsque l'alimentation du réacteur en HCl est coupée, le reste des conditions demeurant inchangé, la performance de A pour l'hydrolyse du COS revient progressivement à la normale, au contraire de celle de D qui ne récupère qu'imparfaitement son niveau initial, E ayant quant à lui visiblement été définitivement endommagé.

30

A partir des observations ici faites, on constate que les catalyseurs selon l'invention présentent un compromis optimal entre des conversions très élevées du COS et de l'HCN, une insensibilité à la présence de NH₃, une résistance et une réversibilité à l'exposition à l'HCl pour la conversion du COS

(celle de l'HCN n'étant de toute façon pas affectée par l'HCl), ainsi qu'une limitation remarquable des formations de CO_2 et de CH_4 .

Les catalyseurs selon l'art antérieur présentent, en revanche, des niveaux de conversion sensiblement plus faibles pour le COS et, le plus souvent, pour l'HCN, et entraînent tous la formation de composés indésirés, 5 ainsi qu'une exothermie parasite accrue. Par ailleurs, une exposition à des sous-produits pouvant être conventionnellement rencontrés (NH_3 , HCl) se passe difficilement, voire cause des dommages graves à la performance catalytique.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une composition à base de TiO_2 comme catalyseur pour réaliser l'hydrolyse de COS et/ou d'HCN dans un mélange gazeux, ladite composition renfermant au moins 1% en poids, de préférence au moins 5%, d'au moins un sulfate d'un métal alcalino-terreux choisi parmi le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition renferme au moins 40% en poids de TiO_2 , préférentiellement au moins 60%.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit sulfate est du sulfate de calcium.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition renferme également au moins un composé choisi parmi les argiles, les silicates, le sulfate de titane, les fibres céramiques à une teneur totale inférieure ou égale à 30% en poids, de préférence comprise entre 0,5 et 15%.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la composition renferme au moins 60% en poids de TiO_2 , au moins 0,1% en poids et au plus 20% en poids, avantageusement au plus 15%, préférentiellement au plus 10%, d'un composé dopant ou d'une combinaison de composés dopants choisis parmi les composés de fer, de vanadium, de cobalt, de nickel, de cuivre, de molybdène et de tungstène.
6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que le ou les composés dopants sont des oxydes.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le catalyseur a été mis en forme par extrusion.
8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la section transversale du catalyseur est comprise entre 0,5 et 8mm, préférentiellement entre 0,8 et 5mm.
9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit mélange gazeux est issu d'une installation de cogénération.



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

2830466

N° d'enregistrement
nationalFA 609413
FR 0112987

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 83 02068 A (ELF AQUITAINE) 23 juin 1983 (1983-06-23) _____		B01J21/06 B01D53/46 B01D53/86
A	EP 0 060 741 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 22 septembre 1982 (1982-09-22) _____		
A	EP 0 514 682 A (BASF AG) 25 novembre 1992 (1992-11-25) _____		
A	EP 0 060 742 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 22 septembre 1982 (1982-09-22) _____		
DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHÉS (Int.Cl.7)			
B01J B01D C01B			
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
EPO FORM 1603 12.98 (P04C14)	25 juillet 2002	Thion, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date du dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0112987 FA 609413

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-07-2002**.
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8302068 A 23-06-1983		FR	2518424 A1	24-06-1983
		AT	385431 B	25-03-1988
		AT	906482 A	15-09-1987
		BE	895359 A1	31-03-1983
		CA	1200676 A1	18-02-1986
		DE	3249259 A1	29-12-1983
		DE	3249259 T0	29-12-1983
		ES	518282 D0	01-09-1983
		ES	8308223 A1	16-11-1983
		WO	8302068 A1	23-06-1983
		GB	2122597 A ,B	18-01-1984
		IT	1155430 B	28-01-1987
		NL	8220457 A ,B ,	01-11-1983
		NL	8220457 T	01-11-1983
		NO	832946 A	16-08-1983
		NO	160491 B	16-01-1989
		SE	439118 B	03-06-1985
		SÉ	8304069 A	20-07-1983
		SU	1400494 A3	30-05-1988
		US	4544534 A	01-10-1985
EP 0060741 A 22-09-1982		FR	2501532 A1	17-09-1982
		AT	9886 T	15-11-1984
		CA	1171845 A1	31-07-1984
		DE	3260981 D1	22-11-1984
		DK	109582 A ,B ,	14-09-1982
		EP	0060741 A1	22-09-1982
		ES	510370 D0	01-12-1983
		ES	8401333 A1	01-03-1984
		JP	1552605 C	04-04-1990
		JP	58000248 A	05-01-1983
		JP	61023018 B	04-06-1986
		MX	7724 E	18-12-1990
		MX	172949 B	24-01-1994
		US	4422958 A	27-12-1983
		US	4532119 A	30-07-1985
		US	4485189 A	27-11-1984
EP 0514682 A 25-11-1992		DE	4116364 A1	19-11-1992
		AT	125465 T	15-08-1995
		DE	59203011 D1	31-08-1995
		EP	0514682 A1	25-11-1992
		US	5227356 A	13-07-1993
EP 0060742 A 22-09-1982		FR	2501662 A1	17-09-1982
		AT	9678 T	15-10-1984

2830466

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0112987 FA 609413

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-07-2002.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0060742 A	CA DE DK EP ES ES ES ES JP JP JP MX US	1167828 A1 3260860 D1 109682 A ,B, 0060742 A1 510371 D0 8400719 A1 524012 D0 8404286 A1 1353839 C 58000249 A 61023019 B 7720 E 4427576 A	22-05-1984 08-11-1984 14-09-1982 22-09-1982 01-11-1983 01-02-1984 16-04-1984 16-07-1984 24-12-1986 05-01-1983 04-06-1986 06-11-1990 24-01-1984

EPO FORM P0465

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.